

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭58-180233

⑫ Int. Cl.³
 B 01 J 20/26
 // A 41 B 13/02
 A 61 F 13/00
 C 02 F 11/14
 C 08 K 5/05
 C 08 L 101/08
 C 09 K 17/00

識別記号
 CAM

序内整理番号
 7203-4G
 7149-3B
 7033-4C
 7404-4D
 7342-4J
 6911-4J
 7003-4H

⑬ 公開 昭和58年(1983)10月21日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 吸收剤

豊中市新千里西町2丁目9番11号

⑮ 特 願 昭57-63905
 ⑯ 出 願 昭57(1982)4月19日
 ⑰ 発明者 榎本恒雄
 豊中市新千里北町2丁目10番4号
 ⑲ 発明者 下村忠生

⑳ 発明者 入江好夫
 西宮市高座町12番10-704号
 ㉑ 出願人 日本触媒化学工業株式会社
 大阪市東区高麗橋5丁目1番地
 ㉒ 代理人 山口剛男

物 質

が70%以上のお水である特許請求の範囲1項記載の吸収剤。

3. 発明の詳細を説明

本発明は吸収剤に関するものである。更に詳しくは、水性物質と接した時に高効率に水性物質を吸収し、しかも加圧下においても保水性の大ない吸収剤に関するものである。

従来、生理的、歯科用あるいはその他の体液を吸収する衛生材料に、一般医材料として吸収性樹脂を用いる試みがなされている。

この様な吸収性樹脂としては、たとえば、デンブンーアクリロニトリルタタフト共合体の加水分解物、デンブンーアクリル酸グリフタト共合体の中和物、酢酸ビニルーアクリル酸エステル共合体のケン化物、アクリロニトリル共合体もしくはアクリルアミド共合体の加水分解物、またこれらの中和物、逆相溶合によつて得られた自己架橋型ポリマー、アクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸等が知られている。

1. 発明の名称

吸 収 剤

2. 特許請求の範囲

- カルボキシル基を有する吸収性樹脂樹液に多価アルコールを、吸収性樹脂100重量部に対して多価アルコールを0.001~1.0重量部の割合で混合し、90%以上の濃度で島状にして得られた吸収剤。
- カルボキシル基を有する吸収性樹脂が、アクリル酸1~50モル%とアクリル酸アルカリ金属塩30~99モル%とからなるアクリル酸系半導体100重量部と架橋性半導体0~5重量部との半導体成分を20重量部以上の濃度で水と共存してゲル状の水結合体とし、次いで加熱乾燥して得られたアクリル酸アルカリ金属塩半導体である特許請求の範囲1項記載の吸収剤。
- 粉末が60メッシュを通過するものの割合

ところが、これら従来の吸収性樹脂はいずれも錐状バルブや底に比較して、吸収速度が遅いという致命的な欠陥を有している。そのためには、たとえば便おむつに従来の吸収性樹脂をぬき込んだ場合、尿が排泄されたのちしばらくは便おむつの吸収性が少ないために肌に尿がふれて不快感があり、サランと既いた状態になるのに時間が要しているのが現状である。そこで、吸収速度を速くするためには粗々の読みがなされている。

たとえば、吸収性樹脂を大きくするために、粗孔を下さくしたり、網状にしたりあるいはリン片状にしたりする読みがなされている。ところが、一層に吸収性樹脂の粒径を小さくすると、尿に接触した場合いわゆる“マッコ”になり、かつて吸収速度が遅くなる。吸収性樹脂を吸収性に成形すると、網状それ自身が一つの“マッコ”になり、かつて吸収速度が遅くなる現象がみられる。また、吸収性樹脂をリン片状にすると、吸収速度はかなり改善されるがなお不十分であり、しかもリン片状にするために工場面からの削減があるので、平田

吸収性が小さいといつて大誤がある。さらに、リン片状では必然的にかさ高くなるので、通気、呼吸に大きな障害が必要となり、臨時的でない。

本発明者は、従来知られている吸収性樹脂の有している上記の如き問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、吸収性樹脂母材に多個アルコールを混合し、凍結して得られた吸収剤が従来の吸収性樹脂の有する問題点を解決することを見出しつて本発明を完成するに至つた。

従つて、本発明の目的は、吸収速度が大きく、平均吸収量も大きな吸収剤を提供することにある。

即ち、本発明の吸収剤はカルボキシル基を有する吸収性樹脂母材に多個アルコールを、吸収性樹脂1.00質量部に対して多個アルコールを0.001～1.0質量部の割合で混合し、80℃以上の温度で凍結して得られるものである。

本発明において用いられる吸収性樹脂は、カルボキシル基を有していることが必要である。このような吸収性樹脂としては、デンプン-アクリローテリルダクタート混合体の加水分解物、デンプン

-アクリル酸グラフト共合体の部分中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共合体のケン化物、アクリロニトリル共合体もしくはアクリルアミド共合体の加水分解物、またはこれらの聚物、ポリアクリル酸部分中和物、ポリアクリル酸部分中和物の1組又は2組以上を用いることができる。また、聚物前述を有していることが望ましいが、聚物前述を有していないものでも用いることができる。

このような吸収性樹脂の中で、本発明で好ましいものとしては、例えば次の①～⑩項の各項に示した吸収性樹脂を擇ることができる。

① アクリル酸1～80モル%とアクリル酸アルカリ金属50～99モル%とからなるアクリル酸塩母体100質量部と聚丙烯酸母体0～8质量部との母体成分を20质量部以上の割合で水溶液共溶合してゲル状高分子化合物とし、次いで加温乾燥して得られたアクリル酸アルカリ金属共合体。

② 脂肪酸および/または脂肪族炭化水素母体中に

水溶性タジカルド合開始剤および必須により架橋性单官能基を含有するアクリル酸および/またはアクリル酸アルカリ金属の水溶液をH/S=3～12の界面活性剤の存在下に分枝高分子合させて得た吸収性樹脂。

③ ピニルエスチルとエチレン系不飽和カルボン酸またはその衍生物との共合体のケン化物。

④ デンプンをおよび/またはセルロース、カルボキシル基を有するかまたは加水分解によりカルボキシル基を生成する母体、および必須により架橋性单官能基を、本性母体中で反応させ、必要にとりさらに加水分解を行つことにより得られた吸収性樹脂。

⑤ オーカレフィンおよびビニル化合物からなる組より選ばれた少なくとも1組以上の单官能基と無水マレイン酸とからなる組がマレイン酸系共合体にアルカリ性物質を反応させ、必須により得られた反応生成物に多個エポキシ化合物を反応させて得られた吸収性樹脂。

吸収性樹脂の有するカルボキシル基の量については、カルボキシル基が存在すれば特に割合はないが、吸収性樹脂 1.00 g 当りカルボキシル基が 0.01 当量以上存在することが好ましい。ポリアクリル酸部分中和物を例にとれば、未中和部分の割合が 1 ~ 50 モル% であることが好ましい。

本発明において用いられる吸収性樹脂粉末の形状は、例えば逆転錠型混合物で得られる球状、ドライ乾燥で得られるリン片状、樹脂塊を粉碎して得られる不定形状等のいずれでもよい。吸収性樹脂粉体の粒子の大きさは吸収速度の点からは小さいものが好ましく、60 メッシュを通過するものの割合が 70 道程以上あることが好ましい。60 メッシュを通過するものの割合が 70 道程以下であると、吸収速度が小さくなる傾向がある。

本発明において使用される多価アルコールは、水酸基を 1 分子当たり 2 個以上持つことが必要である。そのような多価アルコールの中でも特に、ジエテレンタリコール、トリエテレンクリコール、ポリエテレンクリコール、グリセリン、ポリグリ

セリン、プロピレンゴリール、ジエチノーヘミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエテレンソルビタン脂肪酸エステル、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトールシヨヒンルヒトールからなる群から選ばれた 1 種又は 2 種以上が好ましい。

本発明に用いられる多価アルコールの使用量は吸収性樹脂 1.00 道程部に対して 0.001 ~ 1.0 道程部、好ましくは 0.01 ~ 0.1 道程部の範囲の割合である。この範囲内の量であれば吸収速度の大きさを吸収剤が得られる。しかし、1.0 道程部を超える量では不経済となるばかりか、吸収性樹脂の割合が少なくなることで吸収量が少なくなる。逆に 0.001 道程部未満の少ない量では熱処理に長時間を要しても吸収速度の改良が見られない。

本発明において、吸収性樹脂粉末と多価アルコールとの混合には、通常の混合機を用いることができる。例えば、V 型混合機、リボン型混合機、

スクリュー型混合機、回転円板型混合機、気流型混合機等である。

吸収性樹脂粉末と多価アルコールとの混合物の熱処理には通常の乾燥機や加熱炉を用いることができる。例えば、ミゼ型かくはん乾燥機、回転乾燥機、円盤乾燥機、撹拌乾燥機、流動層乾燥機、氣流式乾燥機、赤外線乾燥機等である。熱処理温度は 90 ℃ 以上、好ましくは 120 ℃ 以上である。90 ℃ 未満では熱処理に長時間が必要である。

混合及び熱処理に際して、混合機が加熱可能な場合ならば混合機で混合と熱処理を同時に行なつてもよい。また、熱処理機が搅拌可能なものならね、熱処理機で混合を行なうと同時に熱処理を行なつてもよい。

このようにして得られた本発明の吸収剤は、従来公知の吸収性樹脂に比較して優れた性能を有しているものである。すなわち、本発明の吸収剤は吸収性樹脂を多価アルコールと混合・熱処理という工芸的に簡単な方法によって得られるものであ

る。そして、従来公知の吸収性樹脂に比較してマコになりにくく大変な吸収速度を有している。また、吸収時の粉体のケーブル化が起こりにくいという予期し得なかつた効果を有している。

本発明の吸収剤は、紙おむつ、生産船等用の吸収剤として用いることができる他に、潤滑の改善、磨材の結晶防止、表面活性保水剤あるいは乾燥剤等として広い用途に用いることができる。

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例にのみ限定されるものではない。尚、例中各にとどわりのない限り、 \pm は道程を、 \pm は道程部をそれぞれ示すものとする。

実施例 1

アクリル酸ナトリウム 74.98 モル%、アクリル酸 2.8 モル% 及びトリメチロールプロパントリアクリレート 0.01 モル% からなるアクリル酸塩系半径体の 1.3 道程水溶液 4000 部を、過硫酸アンモニウム 0.01 部及び重曹酸ナトリウム 0.2 部を用いて濃度 20% の 5 日 ~ 8 日で熱置換

し、グル状合水混合物を得た。このグル状合水混合物を180℃の熱風乾燥器で乾燥後、撹動式粉碎機で粉砕し、100メッシュ通過物(粉体A)及び60メッシュ通過物(粉体B)を各々分取した。

粉体A100部にクリセリン0.3部を加えてエタリュー型混合機により混合し、得られた混合物を円盤乾燥機により熱処理を行なつた。すなわち、220℃の熱板で加熱した円盤上に上記混合物を厚さ1mmになるようにならし、スクレーバーで最終しながら10分間加熱して吸収剤Aを得た。同様にして粉体Bを熱処理して吸収剤Bを得た。

得られた吸収剤のそれぞれ0.2gを不織布袋のタイーバッグ式袋(40cm×180cm)に均一に入れ、0.8g食塩水に浸漬し、90秒後より10分後の口済を測定した。タイーバッグ式袋のみの吸収口済をプランクとし、次々に従つて吸収剤の影響倍率を算出した。

実験結果—吸収法の項目(1)～プランク(9) 粉体の口済(%)

実験例 3

トウモロコシデンプン50部、水200部およびメタノール1000部を搅拌機、密閉吹き込み管および温度計を備え付けた反応容器に仕込み、密閉気流下60℃で1時間搅拌したのち80℃に加热し、25部のアクリル酸、75部のアクリル酸ソーダ、0.5部のメチレンビスアクリルアミド、混合触媒として0.1部の過硫酸アンモニウムおよび促進剤として0.1部の亜硫酸水銀ナトリウムを添加し、60℃で4時間反応せしめたところ、白色糊被が得られた。

この白色糊被を伊通して得られた粉末を水-メタノール混合溶媒(水対メタノールは重量比で2:10)で洗浄し、60℃、3時間密閉乾燥したのち粉砕し、さらに100メッシュ金網であるい分けして100メッシュ通過物を得た(粉体C)。粉体C100部に、クリセリン1部を加え、回転円板型混合機により混合し、得られた混合物を撹動式粉碎機中で200℃の熱風により10分間熱処理を行なつて吸収剤Cを得た。吸収剤Cにつ

立たく、ママコ生成のため、水で温らせた粉の上面に少量の吸収剤をまとめて粉の様子を観察するとより行なつた。

ガラスに結果を示すが、粉体AおよびBに比べ吸収剤AおよびBは吸収適度がむしろ改善されている。

実験例 2

実験例1で得た粉体Aを用いて実験例1におけるクリセリンを以下に記す多種アルコールにかきかえたり外は吸収剤Iと同様にして吸収剤II～IVを得た。すなわち、ポリエテレングリコール300(吸収剤I)、ポリエテレングリコール600(吸収剤II)、ポリエテレングリコール800(吸収剤III)、トリエタノールアミン(吸収剤IV)、ソルビタンモノラクレート(吸収剤V)、ポリオキシエテレンソルビタンセノステアレート(吸収剤VI)、トリメチロールプロパン(吸収剤VII)、ソルビトール(吸収剤VIII)をそれぞれ用いた。

吸収剤V～VIIIについて、実験例1と同様に評価した。結果をガラスに示す。

いて実験例1と同様に評価した。結果をガラスに示す。

実験例 4

酢酸ビニル80部とアクリル酸メチル60部からなる混合物に混合開始剤としてベンゾイルペニシサイド0.5部を加えこれを部分ケン化ポリビニルアルコール9部と公塩10部とを含む次300部中に分散せしめ、60℃で8時間搅拌混合せしめたのち、伊通、乾燥して共重合体を得た。得られた共重合体をケン化、洗浄、乾燥したものを粉碎、分級して、60メッシュを通過した粉体Dを得た。

粉体D100部にトリメチロールプロパン1部を加え、ジャケットを熱風で230℃に加热したガラスブレンダーに投入し、10分間混合することにより、混合および熱処理を行ない吸収剤Dを得た。吸収剤Dについて実験例1と同様に評価した。結果をガラスに示す。

実験例 5

反応器にヨーヘキサン300部をとり、ソルビ

タンモノステアレート 0.7 部を加え、次いでこの中にアクリル酸 3.0 部を水 4.0 部に溶解したのち、2.8 部のカセイソーダで中和し、更に過硫酸カリウム 0.08 部を溶解したモノマー水溶液を加えて分散させ、油浴鍋下 6.8 °C に保つて 8 時間混合を行なつた。混合終了後、圧圧乾燥して粉体 E を得た。

粉体 E 100 部に、ポリエチレングリコール 300 を 1 部加え、V 型混合機により混合を行なつた。得られた混合物をベルトコンベヤーにうなぐのせ、赤外線乾燥器中を通過させて熱処理を行ない、吸収剤 E を得た。平均加熱時間は 4 分間で、乾燥器出口での材料温度は 29.0 °C であつた。

吸収剤 E について実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 表に示す。

実施例 8

イソブチレン-熱水マレイン酸共重合体 18.4 部、カセイソーダ 0.6 部および水 9.98 部を混合し、80 °C で 2 時間加熱攪拌して均一な水溶液を調製した。次いでこの水溶液にクリセリンジクリ

シルエーテル 2.5 部を加え、混合機バットへ流し込み、110 °C の油風乾燥器中で熱処理を行なつた。混合物を粉砕、分級して 60 メッシュバースの粉体 F を得た。

33.0 °C の貼膜により加熱されたパドルドライヤーに粉体 F およびポリエチレングリコール 300 を、粉体 F 100 部に対してポリエチレングリコール 400 を 0.8 部の割合でそれぞれ定量的に邊端供給して混合および熱処理を行ない、吸収剤 G を得た。パドルドライヤー内の平均滞留時間は 10 分であつた。

吸収剤 G について実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 表に示す。

比較例 1

実施例 1 について、アクリル酸塩基性母体水溶液にクリセリン 2 部を加える他は実施例 1 と同様にして混合、乾燥、粉砕を行なつた。得られた粉体の 100 メッシュ過濾物をとり（粉体 H）ステンレス鋼皿にのせ、200 °C の油風乾燥器中で 10 分間熱処理して比較吸収剤 H とした。

粉体 H および比較吸収剤 H について実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 1 表に示す。

比較例 2

実施例 1 で得られたゲル状混合水溶液母体 3 口内壁に細かく切つたものを 100 部とり、これにクリセリン 0.5 部を加え、よく混合した。この混合物を 18.0 °C の油風乾燥器で乾燥したのち振動ミルで粉砕し、100 メッシュ金属であるい分けして 100 メッシュ過濾物を得た（粉体 I）。

粉体 I をそのままステンレス鋼皿にとり、200 °C の油風乾燥器中で 10 分間熱処理して比較吸収剤 I とした。

粉体 H および比較吸収剤 H について実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 1 表に示す。

オーバーレイ		吸収倍率		ママコ生 成形試験(%)
		30秒後	10分後	
実施例 1	粉体 A	4.1	6.0	×
	粉体 B	6.1	8.2	×
	吸収剤 II	9.0	9.7	△
	吸収剤 III	9.8	7.0	△
実施例 2	吸収剤 IV	6.0	7.0	◎
	吸収剤 V	6.1	7.1	◎
	吸収剤 VI	8.9	8.9	◎
	吸収剤 VII	6.0	7.0	◎
	吸収剤 VIII	8.9	7.0	◎
	吸収剤 IX	6.2	7.0	◎
	吸収剤 X	6.0	7.0	◎
	吸収剤 XI	6.6	7.2	◎
実施例 3	粉体 C	2.8	3.8	×
	吸収剤 XII	4.0	6.2	◎
実施例 4	粉体 D	2.8	4.0	×
	吸収剤 XIII	4.6	6.2	◎
実施例 5	粉体 E	2.5	3.8	×
	吸収剤 XIV	4.8	6.0	◎
実施例 6	粉体 F	2.3	3.3	×
	吸収剤 XV	4.0	6.2	◎
比較例 1	粉体 H	3.3	4.5	×
	比較吸収剤 H	3.5	4.0	△
比較例 2	粉体 I	3.8	5.8	×
	比較吸収剤 I	4.2	6.4	△

(注) ◎: ママコができない。

△: ママコになりにくい。

×: ママコができる。

手続 正書

昭和58年3月23日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第63905号

2. 発明の名称

吸収剤

3. 補正をする者

特許出願人

大阪府大阪市東区高麗橋3丁目1番地

(462) 日本触媒化学工業株式会社

代表取締役 石川三郎

4. 代理人

〒100

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

日本触媒化学工業株式会社 東京支社内

電話 03-502-1651

山口剛男



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の項

6. 補正の内容

(1) 第7頁第1行

「……カルボキシ基……」を
 「……カルボキシル基……」と補正する。

(2) 第18頁第1段中、実施例1の吸収剤(1)の行、
 吸収倍率30秒後の値「80」を「62」と
 補正する。(3) 第18頁第1段中、実施例1の吸収剤(2)の行、
 吸収倍率30秒後の値「62」を「80」と
 補正する。